

藍染の染色挙動に関する理論的考察

大下 浩司^{1,2,3}、豊田 健太郎¹

藍染の染色挙動解明を視野にいれ、藍染の色素成分、藍染の手法、繊維の化学構造、藍染の染色条件の比較検討に関する先行研究を文献調査した。その調査結果を纏め概説するとともに、藍染の染色挙動の一部を新たに考察した。その結果、藍染の染色挙動に関する先行研究をもとに、染色時の染料分子が繊維分子に接近、会合する過程（会合過程）と、染色後の染料分子が繊維分子に吸着した状態（吸着状態）を仮説するに至った。未だ十分に実証しておらず、本稿は、藍染の染色挙動に関するその仮説を概説し纏めるにとどめた。

1 はじめに

染色は、染料分子や繊維分子の化学構造やその性質、染料分子と繊維分子間の化学的相互作用や物理的相互作用の働き、染料の濃度、繊維の体積、染色の pH や温度など、様々な因子が複雑に働いている。染色挙動を明らかにするためには、それらの因子すべてを明らかにする必要がある。その染色挙動を解明することによって、古来より伝わる染色技術を理解するための一助になり、その成果は、天然染料を化学繊維に染める新しい技術開発へと波及する。

本稿では、藍染の染色挙動の解明を目指し、その先行研究を調査し内容を纏め、藍染の染色挙動の一部を推察した。これまでに多くの研究者が、藍染をはじめとする植物染やその染色挙動について、染料分子や繊維分子、染色条件をもとに、染料分子と繊維分子の間に働く相互作用の解明に取り組んでいる。例えば、藍染に用いるスクモや藍玉に含まれる色素成分の同定、藍染時における染料分子の化学変化、繊維の化学構造や物理構造とその性質、染料分子と繊維分子間に働く水素結合、イオン結合などの化学吸着機構やファンデルワールス力のような物理吸着機構の解明など、様々な研究成果が詳細に報告されている。

それらの先行研究の成果をふまえ、本稿では、従来、物理吸着が通説である藍染の染色挙動について再考察し、染色時における染料分子が繊維分子に接近、会合する過程（会合過程）と、染色後における染料分子が繊維分子に吸着した状態（吸着状態）を新たに仮説するに至った。

2 藍染の染色挙動

2.1 藍に含まれる色素と藍染の方法

藍染に用いるスクモや藍玉には、インジゴが主成分の色素として含まれる。しかしながら、藍の生葉には、青色色素のインジゴは存在せず、インドキシルがグルコースに結合した無色の配糖体インジカンとして存在する。藍の生葉を摘み取ったり傷つけると、葉に含まれる酵素の働きによってインジカンが加水分解され、インドキシルに変化する。そのインドキシルは二量化してインジゴとなり、スクモや藍玉に含まれる。

発酵建てや化学建てでは、スクモや藍玉を藍染に用いる。スクモや藍玉に含まれるインジゴは水に不溶なため、そのまま藍染に使用できない。そのため、水に不溶なインジゴを水に可溶

な黄色様のロイコインジゴに変化させ、そのロイコインジゴを繊維に染着させた後、ロイコインジゴを青色のインジゴへ変化させて、藍染をおこなう（図1）。ロイコインジゴは塩あるいはその水溶液では、それぞれ図1（a）または（b）の状態にもなる。

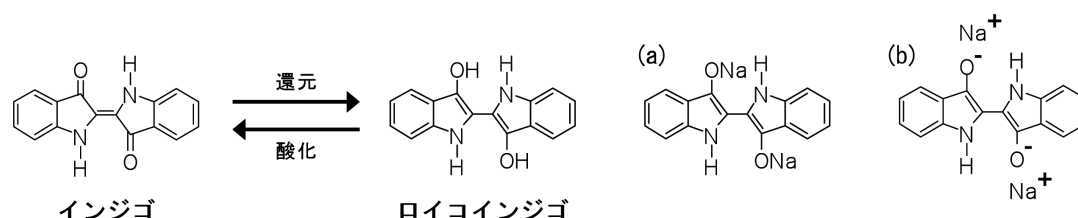


図1 発酵建て、化学建てにおけるイソジゴの化学反応

発酵建てでは、塩基性の灰汁や石灰、スクモに含まれる還元菌、その餌となるフスマや日本酒、あるいはブドウ糖を用いて、塩基性条件下で約30度程度に加温し発酵させ、スクモや藍玉に含まれる水に不溶なインジゴを還元し、水に可溶なロイコインジゴに変化させる。その水に溶けたロイコインジゴが繊維に染着した後、水中あるいは空気中で酸化されると、再び水に不溶なインジゴに変わり、繊維は青色に染まる。

化学建てでは、インジゴをロイコインジゴに変えるために、ヒドロサルファイトナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) を還元剤として用い、水酸化ナトリウム (NaOH) または炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) などを用いて塩基性に調整し、加熱して染液を調製する。その染液に繊維を浸してロイコインジゴを繊維に吸着させ、発酵建てと同様にそのロイコインジゴを酸化し、繊維を青色に染める。

発酵建てや化学建て以外にも生葉染の方法がある（図2）。藍の生葉を搗り潰し水を加えると、生葉に含まれる水溶性のインジカンが溶け出す。この水溶液を染液とし染める。発酵建てや化学建てと比べ簡単な方法にも思えるが、インジカンからインジゴへの変化は速やかで手早くおこなう必要がある。藍の生葉のとれる時期も限られており、一年を通じて手に入れるのは難しい。その一方、発酵建てや化学建てに用いる乾燥葉は入手しやすい。

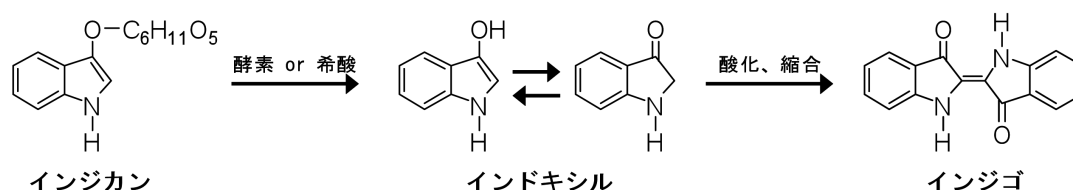


図2 生葉染でインジカンからインジゴが生成する化学反応

2.2 繊維の化学構造と物理構造

繊維は高分子の集合体である。天然から得られる繊維を天然繊維といい、石油などから合成して、あるいは、天然繊維を化学修飾して得られる繊維を化学繊維という。天然繊維は、綿や麻などのセルロースを主成分とする植物繊維、あるいは絹や毛などのタンパク質を主成分とする動物繊維に分類される。化学繊維は、セルロースを溶液化し繊維状に成形したビスコースレーヨンのような再生繊維、セルロースのヒドロキシル基の一部を酢酸エステルにしたジアセテートのような半合成繊維、あるいは、ポリアミド構造のナイロン、ポリアクリロニトリル構造

のアクリル、ポリエチレンテレフタレート構造のポリエステルのような合成繊維がある。

また、繊維は、分子が比較的密集し規則的に配列した結晶部分（結晶領域）と、分子が不規則的に配列した非結晶部分（非結晶領域）からなる。結晶部分は繊維分子が規則的に配列しているため、繊維を水に浸けた際、その結晶部分に水分子も入り込むことは難しい。そのため、繊維は水に溶けにくい。一方、非結晶部分は繊維分子が不規則的に配列しているため、親水性の高い非結晶部分には水分子が入り込むことができる。そのため、そのような非結晶部分には、水に溶けた染料分子も入り込むことができる。染料分子が繊維の非結晶部分に入り込み吸着されれば、繊維を染色したといえる。その吸着には、染料分子と繊維分子間に働く水素結合やイオン結合などの化学吸着やファンデルワールス力のような物理吸着がある。綿や麻などの主成分であるセルロースは多数の水酸基を有し、染料分子と水素結合しやすい。絹や毛などの主成分であるタンパク質はペプチド結合をもつため染料分子と水素結合しやすく、アミノ酸残渣のアミノ基やカルボキシル基は正や負の電荷をもち、染料分子とイオン結合しやすい。（図3）

藍染は、水素結合やイオン結合によって、染料分子と繊維が吸着していることを示唆する研究例がある。絹、羊毛、生成綿を、30～80度のそれぞれの温度条件で、インド藍を化学建てし藍染して、染色の濃度（色の濃淡）を比較、考察している。絹や羊毛では温度が高いほど濃く染まり、生成綿では温度が低いほど濃く染まっている。その理由として、生成綿の主成分であるセルロースでは、水素結合が重要な役割を果たし、絹や羊毛の主成分であるタンパク質については、常温下では水素結合、高温下ではイオン結合が染着に関わっていると推定している。従来、藍染は、物理吸着のため色落ちしやすいと考えられることがしばしばであったが、複雑な染色機構が関わっていると示唆される。

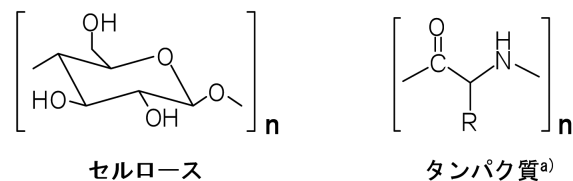


図3 セルロースとタンパク質の化学構造

^{a)} Rは化学構造の略称であり、タンパク質により異なる。

2.3 藍染の染色挙動

これまで紹介してきた先行研究をふまえ、本研究では、藍染の染色挙動を実験的に検討する前段階として、藍染の染色挙動について幾つかの仮説を探った。

まずは、藍染に用いるスクモや藍玉に含まれる色素について考えた。その主成分色素はインジゴであるが、生葉からスクモや藍玉を生成する過程で副生するインジルビンやインジゴブラウンなども不純物として含まれるとの報告がある。そのため、藍染に天然藍を用いる際、それらの副成分の化学的挙動も考慮にいれなければならない。例えば、合成インジゴのピュアインジゴを用いた藍染に対し、天然藍を用いた藍染の染色の色合いを比較し、天然藍に含まれるインジゴ以外の副成分の影響を検討する必要もある。藍染の方法についても、染色材料に含まれる不純物等の影響を無視するために、化学建てにより検討しなければならない。繊維についても、その化学構造に由来する性質を考えなければならない。繊維は、異なる繊維間ではもちろんのこと、同じ種類の繊維であっても、その製造法やメーカーによって規格が異なり、繊維の表面積や体積、非結晶部分の割合や表面積などが異なるため、繊維間での染色の色合いを厳密に比

較するのは難しい。そのため、繊維は、同一規格のものを使用することが大切である。

染色挙動について、染料分子と繊維分子間の化学的相互作用を調べるためには、同じ染色条件で、系統的に化学構造の異なる複数種の繊維を用いて染色し、それぞれの染色の色合いを比較すると良い。縦糸に綿、ナイロン、ジアセテート、毛、ビスコースレーヨン、アクリル、絹、ポリエステルを用いて、横糸にポリエステルを使って織った JIS 規格の多織交織布がある。その繊維を用いて藍染し、染色の色合いを比較した先行研究がある。綿、ナイロン、ジアセテート、毛、ビスコースレーヨン、絹は、繊維によって色の濃淡は異なるものの青色に染まり、アクリルとポリエステルはほとんど染まっていない。青色に染まった繊維の色の濃淡が異なるのは、繊維の化学構造や表面積、体積等の物理構造が関係しているかもしれない。一方、それらの繊維に比べ、アクリルとポリエステルはほとんど染まっておらず、藍染がファンデルワールス力のような物理吸着によって、インジゴが繊維に吸着しているとすれば矛盾があるようにも感じる。そのため、染色挙動は、染色後の染料分子が繊維分子に吸着した状態（吸着状態）に加え、染色時の染料分子が繊維分子に接近、会合する過程（会合過程）も考慮にいれなければならない。他にも、繊維の化学構造、結晶構造や非結晶構造に由来する繊維の吸水性や親・疎水性、更には、繊維と水の間における界面状態、水に浸した繊維周辺の水構造など、様々な因子を考慮に入れる必要がある。前述のアクリルやポリエステルの場合は、染料分子が繊維分子に接近、会合する過程（会合過程）において、繊維の撥水性が染色を妨げているのかもしれない。

染色過程を、染色時の染料分子が繊維分子に接近、会合する過程（会合過程）と、染色後の染料分子が繊維分子に吸着した状態（吸着状態）に区別して検討した例は今のところ見当たらない。更に先行研究を文献調査し、染色実験を通じて藍染の染色挙動を検討する必要がある。

3 おわりに

本稿では、藍染の色素成分、藍染の手法、繊維の化学構造、藍染の染色条件等の比較検討に関する先行研究を文献調査し、その調査結果を纏め概説し、藍染の染色挙動の一部を考察した。その結果、藍染に用いるスクモや藍玉に、主成分としてインジゴ、副成分としてインジルビンやインジゴブラウンなどがあること、繊維には分子が規則的に配列した結晶部分と不規則的に配列した非結晶部分からなり、染料分子は非結晶部分に吸着しやすいこと、染料分子のインジゴは、セルロースやタンパク質を成分とする繊維に対して水素結合やイオン結合により吸着されている可能性の高いことがわかった。また、それらの先行研究をもとに、本研究は、染色時の染料分子が繊維分子に接近、会合する過程（会合過程）と、染色後の染料分子が繊維分子に吸着した状態（吸着状態）の2段階の染色過程を仮説するに至った。しかし、未だ十分な実証はしておらず、今後、更に先行研究を調査し、染色実験を通じて実証しなければならない。

文献

- 1) 池谷昭三 著：天然染料と出会いましょう，初版，(2007)，(文芸社).
- 2) 増井幸夫，神崎夏子 著：植物染めのサイエンス，第1版，(2007)，(裳華房).
- 3) 木村光雄，道明美保子 著：自然を染める，第1版，(2007)，(木魂社).

所属：

- ¹ 吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科 (〒 716-8508 岡山県高梁市伊賀町 8)
- ² 吉備国際大学 文化財総合研究センター (同上)
- ³ 吉備国際大学 大学院 文化財保存修復学研究科 (同上)

